

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:

Jeawoan LEE et al.

Application No.: TO BE ASSIGNED

Group Art Unit: TO BE ASSIGNED

Filed: June 26, 2003

Examiner:

For: **NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND LITHIUM
SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME**

**SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIOR FOREIGN
APPLICATION IN ACCORDANCE
WITH THE REQUIREMENTS OF 37 C.F.R. § 1.55**

Commissioner for Patents
PO Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

In accordance with the provisions of 37 C.F.R. § 1.55, the applicant(s) submit(s) herewith
a certified copy of the following foreign application:

Korean Patent Application No(s). 2002-65483

Filed: October 25, 2002

It is respectfully requested that the applicant(s) be given the benefit of the foreign filing
date(s) as evidenced by the certified papers attached hereto, in accordance with the
requirements of 35 U.S.C. § 119.

Respectfully submitted,

STAAS & HALSEY LLP

By:


Michael D. Stein
Registration No. 37,240

Date: June 26, 2003

1201 New York Ave, N.W., Suite 700
Washington, D.C. 20005
Telephone: (202) 434-1500
Facsimile: (202) 434-1501

대한민국 특허청

KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 10-2002-0065483
Application Number PATENT-2002-0065483

출원년월일 : 2002년 10월 25일
Date of Application OCT 25, 2002

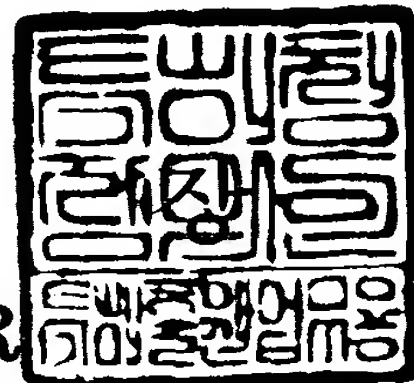
출원인 : 삼성에스디아이 주식회사
Applicant(s) SAMSUNG SDI CO., LTD.



2003 년 02 월 07 일

특 허 청

COMMISSIONER





【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0002
【제출일자】	2002.10.25
【발명의 명칭】	리튬 이차 전지용 음극 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지
【발명의 영문명칭】	NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME
【출원인】	
【명칭】	삼성에스디아이 주식회사
【출원인코드】	1-1998-001805-8
【대리인】	
【명칭】	유미특허법인
【대리인코드】	9-2001-100003-6
【지정된변리사】	오원석
【포괄위임등록번호】	2001-041982-6
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이제완
【성명의 영문표기】	LEE, JEA WOAN
【주민등록번호】	700920-1357214
【우편번호】	442-739
【주소】	경기도 수원시 팔달구 영통동 황골마을주공1단지아파트 107동 505호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	조중근
【성명의 영문표기】	CHO, CHUNG KUN
【주민등록번호】	681028-1052219
【우편번호】	441-819
【주소】	경기도 수원시 권선구 구운동 890 엘디코오룡아파트 101동 1003호
【국적】	KR
【심사청구】	청구



1020020065483

출력 일자: 2003/2/10

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
유미특허법인 (인)

【수수료】

【기본출원료】 20 면 29,000 원

【가산출원료】 5 면 5,000 원

【우선권주장료】 0 건 0 원

【심사청구료】 24 항 877,000 원

【합계】 911,000 원

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

**【요약서】****【요약】**

본 발명은 리튬 이차 전지용 음극 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로서, 상기 리튬 이차 전지용 음극은 평균 표면조도가 30 내지 4000 Å인 기재; 및 상기 기재 위에 코팅된 리튬층을 포함한다. 상기 음극을 포함하는 리튬 이차 전지는 수명 특성이 우수하다.

【대표도】

도 3

【색인어】

리튬 이차 전지, 기재, 리튬금속, 전류 집전체, 평균 표면조도

【명세서】**【발명의 명칭】**

리튬 이차 전지용 음극 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지{NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명에 따라 제조된 음극의 단면도이다.

도 2는 리튬 이차 전지의 단면도이다.

도 3은 실시예 3 및 비교예 2의 테스트 셀의 수명 특성을 나타낸 그래프이다.

도 4는 실시예 4 내지 9 및 비교예 3 및 4의 테스트 셀의 수명 특성을 나타낸 그래프이다.

* 도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명*

3: 전지 4: 전극조립체

5: 양극 6: 음극

7: 세퍼레이터 8: 케이스

11: 캡 플레이트 10: 리튬 금속 음극

20: 기재 30: 리튬층

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<11> [산업상 이용 분야]



<12> 본 발명은 리튬 이차 전지용 음극 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 수명 특성이 우수한 리튬 이차 전지용 음극 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

<13> [종래 기술]

<14> 최근 휴대용 전자기기의 소형화 및 경량화 추세와 관련하여 이들 기기의 전원으로 사용되는 전지의 고성능화 및 대용량화에 대한 필요성이 높아지고 있다. 이러한 전지들은 양극과 음극에 전기 화학 반응이 가능한 물질을 사용함으로써 전력을 발생시키는 것이다. 전지의 용량, 수명, 전력량과 같은 전지의 성능 및 안전성을 좌우하는 요소는 양극과 음극의 전기 화학 반응에 참여하는 활물질의 전기화학적 특성이다. 따라서 이러한 양극이나 음극 활물질의 전기화학적 특성을 개선하려는 연구가 계속적으로 진행되고 있다.

<15> 현재 사용되고 있는 전지용 활물질 중에서 리튬은 단위 질량당 전기 용량이 커서 고용량 전지를 제공할 수 있으며, 전기 음성도가 커서 고전압 전지를 제공할 수 있다. 또한 리튬 금속을 음극 활물질로 사용하는 경우에는 리튬 금속이 활물질 및 집전체로 동시에 사용될 수 있으므로, 별도의 전류 집전체를 사용할 필요없이 리튬 금속 플레이트를 그대로 음극 극판으로 사용할 수 있다. 또한, 리튬을 금속 호일에 일정 두께로 증착시키거나, 리튬 호일을 전류 집전체인 금속 호일 또는 엑스메트 등의 시트에 압착하는 방법으로 제조한 것을 음극 극판으로 사용할 수도 있고, 폴리머 필름 위에 금속을 증착한 후 리튬 호일을 부착하거나 리튬 금속을 증착하여 사용할 수도 있다.

<16> 그러나 리튬 금속은 안전성이 결여되고 리튬 금속의 전해액과의 부반응이 일어나기 쉽고, 이 부반응에 따라 덴드라이트가 형성되거나 장수명을 위해서 양극 활물질 대비 4 내지 5배나 되는 리튬의 양이 필요하기 때문에 사용상에 어려움이 있다. 또한, 상술한

증착 또는 압착 방법으로 제조된 음극 극판은 리튬 금속 호일의 최외면의 표면의 리튬만 전지의 전기화학적 반응에 참여하게 되는데, 이때 극판의 표면 상태가 양호하지 못한 경우에는 덴드라이트가 심하게 형성되어 전기화학반응에 참여하지 못하는 리튬의 양이 많아진다는 문제점이 있다.

<17> 또한, 리튬을 증착할 경우 증착된 리튬의 평균 표면조도(Ra)는 기재의 평균 표면조도와 비례하므로 표면이 거친 기재를 사용하여 증착된 리튬 전극은 표면이 매끄러운 기재를 사용하여 증착된 리튬 전극보다 수명 특성이 저하된다. 이는 리튬이온이 충방전에 따라서 이동할 때 리튬 전극은 표면 위의 침점 등으로 먼저 물리는 현상이 있어서 평균 표면조도가 심할 경우 리튬의 덴드라이트 형성이 심해지고 최종적으로는 더 이상 충방전 반응에 관여할 수 없는 리튬이 다량 생성된다. 이로써 전지의 수명이 급격히 나빠지게 된다.

<18> 따라서 본 발명자는 음극 기재의 평균 표면조도를 바람직한 범위로 조절하여 리튬 이차 전지의 수명 특성을 현저히 향상시킬 수 있다는 점에 착안하여 본 발명에 이르게 되었다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<19> 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 수명 특성이 우수한 리튬 이차 전지용 음극을 제공하기 위한 것이다.

<20> 본 발명의 목적은 또한 상기 수명 특성이 우수한 음극을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하기 위한 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

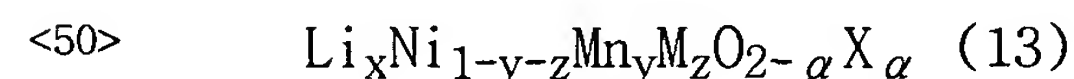
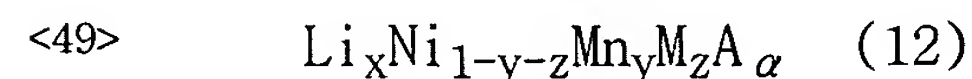
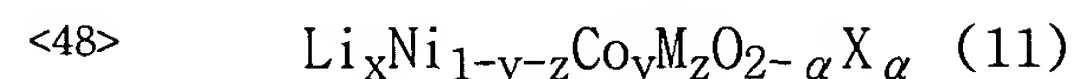
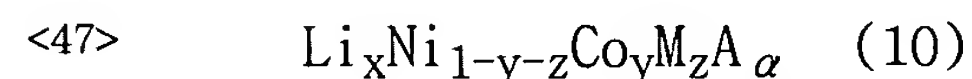
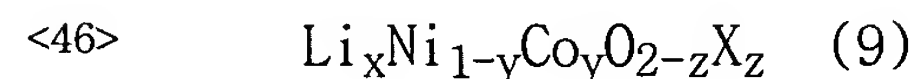
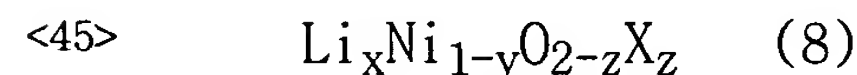
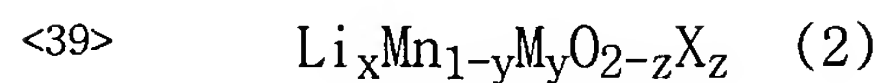
- <21> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 평균 표면조도가 30 내지 4000 Å인 기재; 및
상기 기재 위에 코팅된 리튬층을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극을 제공한다.
- <22> 본 발명은 또한 상기 리튬 이차 전지용 음극을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.
- <23> 이하 본 발명을 첨부된 도면을 참조하여 더욱 상세하게 설명한다.
- <24> 본 발명의 바람직한 제1 구체예에 따르면, 리튬 이차 전지의 수명 특성을 현저히 개선
시킬 수 있는 리튬 이차 전지용 음극을 제공한다. 도 1은 본 발명의 리튬 이차 전지용
음극의 단면을 보인 것이다.
- <25> 본 발명의 리튬 이차 전지용 음극(10)은 평균 표면조도가 30 내지 4000 Å인 기재(20)
위에 리튬층(30)이 코팅되어 형성된 것으로, 상기 기재는 음극의 전류 집전체로 사용된
다. 상기 기재(20)의 평균 표면조도는 30 내지 3000 Å이 더 바람직하고, 30 내지 1500
Å이 보다 더 바람직하고, 30 내지 500 Å인 것이 보다 더 바람직하고, 30 내지 100 Å
인 것이 가장 바람직하다. 상기 평균 표면조도가 30 Å 미만인 기재를 제조하는 것은
노력과 시간이 과도하게 소모되어 경제성이 떨어지고, 기재의 평균 표면조도가 4000 Å
을 초과하면 음극의 표면 중 침점에 리튬이 몰릴 확률이 높아지고 이로 인하여 리튬의
텐드라이트 형성량이 증가하고 충방전이 진행될수록 더 이상 충방전 반응에 관여할 수
없는 데드 리튬(dead lithium)의 생성량이 늘어 전지의 수명 특성이 나빠지는 문제점이
있다.

- <26> 상기 음극 기재(20)는 전도성 기재인 것이 바람직하다. 전도성 기재를 사용하게 되면 전기적 네트워크의 연속성이 생성되어 지속적인 전자의 공급을 받을 수 있어 전기화학 반응에 참여하지 못하는 리튬의 양을 감소시킬 수 있다.
- <27> 이러한 전도성 음극 기재로는 금속 호일, 금속 필름, 전도성 폴리머 필름, 금속이 증착된 폴리머 필름, 도전제가 함침된 폴리머 필름 등이 사용될 수 있다. 음극 기재의 평균 표면조도를 조절하는 방법으로는 기재의 종류에 따라 다를 수 있는데, 금속재의 경우 예를 들어 폴리싱(polishing) 방법이 사용될 수 있으며, 폴리머 필름의 경우에는 상기 범위의 평균 표면조도를 가지는 제품을 구입하여 사용한다.
- <28> 상기 금속 호일 또는 금속 필름 형태의 음극 기재로 사용 가능한 금속으로는 구리 또는 니켈 등이 있다. 상기 전도성 필름으로는 폴리아세틸렌, 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리(p-페닐렌), 폴리(페닐렌 비닐렌), 폴리아줄렌(polyazulene), 폴리페리나프탈렌(polyperinaphthanthene), 폴리아센(polyacene), 폴리나프탈렌-2,6-디일) 등이 있다. 상기 금속이 증착된 폴리머 필름은 폴리머 필름 위에 구리 또는 니켈 등의 금속을 증착시킨 것을 의미한다. 금속이 증착된 폴리머 필름의 폴리머 필름 또한 음극 기재의 평균 표면조도에 영향을 많이 미치므로 금속이 증착되기 전 평균 표면조도를 음극 기재의 평균 표면조도와 동일한 범위로 조절하는 것이 바람직하다. 상기 도전제가 함침된 폴리머 필름은 전도성 금속 산화물, 금속 또는 탄소류의 물질이 폴리머 필름 내에 분산되어 있는 폴리머 필름을 의미한다. 상기 도전제의 구체적인 예로는 산화주석, 인산주석(SnPO_4), 산화티타늄, 및 페로브스카이트(perovskite) 물질(LaSrCoO_3 , LaSrMnO_3)과 같은 전도성 금속 산화물, 주석, 구리, 및 니켈과 같은 금속, 흑연 및 카본 블랙과 같은 탄소류 전도성 물질 등이 있다.

- <29> 상기 금속 증착된 폴리머 필름 또는 도전제가 함침된 폴리머 필름 제조시 사용되는 폴리머로는 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(PET), 폴리(부틸렌 테레프탈레이트)(PBT) 등의 폴리에스테르, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀, 나일론 등의 폴리아미드, 폴리(비닐리덴 플루오라이드), 폴리(테트라플루오로 에틸렌), 폴리스티렌, 폴리(아크릴로니트릴), 폴리(비닐 클로라이드), 폴리카보네이트, 폴리(메틸 메타크릴레이트) 등의 폴리아크릴레이트 또는 이들의 공중합체 또는 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있으며, 이중 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리(비닐 클로라이드)가 바람직하게 사용될 수 있다.
- <30> 음극 기재의 평균 표면조도는 금속 호일이나 금속 필름의 경우에는 압연, 폴리싱(polishing) 등의 방법을 사용하여 조절할 수 있으며, 폴리머 필름의 경우에는 코팅 처리방법이 이용될 수 있으며, 일정 범위의 평균 표면조도를 가지는 폴리머 필름을 구입하여 사용할 수도 있다.
- <31> 평균 표면조도가 우수한 기재 위에 리튬 금속을 코팅하여 음극으로 사용하면 충방전시 리튬이온이 리튬 전극의 표면 중 어느 하나의 침점 등에 몰릴 확률이 줄어들고 이로 인하여 리튬의 덴드라이트 형성이 억제되고 충방전시 더 이상 전기화학적 반응에 관여할 수 없는 데드 리튬(dead lithium)의 생성량이 줄어들어 리튬 이차 전지의 수명을 향상시킬 수 있다.
- <32> 50 μ m 이하의 리튬 금속 음극으로 사용할 경우 통상 전극을 지지할 수 있는 기재를 통상적으로 사용하는데 평균 표면조도가 조절된 기재를 사용하게 되면 리튬 금속의 평균 표면조도도 바람직한 범위로 조절할 수 있어 바람직하다.

- <33> 음극 기재(20)에 리튬층(30)을 형성하는 방법으로는 기재 위에 리튬을 증착하거나, 리튬 호일을 압착하는 방법 등이 이용될 수 있으며, 증착방법이 더 바람직하다. 이중에서 텅스텐 보트(Tungsten boat)나 몰리브덴 보트(Molybdenum boat)를 사용하여 리튬을 증착하는 방법이 가장 바람직하게 사용될 수 있다. 증착시 압력은 5.0×10^{-7} 내지 5.0×10^{-6} torr의 범위로 조절되는 것이 바람직하다.
- <34> 상기 리튬 금속 음극은 리튬 이차 전지의 음극으로 사용될 수 있다. 리튬 이차 전지는 사용하는 세퍼레이터와 전해질의 종류에 따라 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지 및 리튬 폴리머 전지로 분류될 수 있고, 형태에 따라 원통형, 각형, 코인형, 파우치형 등으로 분류될 수 있으며, 사이즈에 따라 벌크 타입과 박막 타입으로 나눌 수 있다. 이들 전지의 구조와 제조방법은 이 분야에 널리 알려져 있다. 이중에서 각형 리튬 이온 전지의 구조는 도 2에 도시되어 있다. 상기 각형 리튬 이온 전지(3)는 양극(5), 음극(6) 및 상기 양극(5)과 음극(6) 사이에 존재하는 세퍼레이터(7)를 포함하는 전극조립체(4)를 케이스(8)에 넣은 다음, 케이스(8)의 상부에 전해액을 주입하고 캡 플레이트(11)로 밀봉하여 조립한다.
- <35> 본 발명의 바람직한 제2 구체예에 따르면, 상기 제1 구체예에 따른 음극을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.
- <36> 상기 리튬 이차 전지는 평균 표면조도가 30 내지 4000 Å인 기재 및 상기 기재 위에 코팅된 리튬층을 포함하는 음극; 및 리튬 함유 금속 산화물, 리튬 함유 칼코게나이드 화합물, 황계 물질, 및 전도성 고분자로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 양극 활물질을 포함하는 양극으로 이루어진다.

<37> 상기 양극 활물질로 사용되는 리튬 함유 금속 산화물 또는 리튬 함유 칼코게나이드 화합물의 예로는 바람직한 예로는 하기 화합물이 있다.



<51> (상기 식에서, $0.9 \leq x \leq 1.1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.5$, $0 \leq \alpha \leq 2$ 이고, M는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V 또는 희토류 원소로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소이며, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 원소이고, X는 F, S 또는 P이다.)

- <52> 상기 양극 활물질로 사용되는 황계 물질로는 황 원소, $\text{Li}_2\text{S}_n (n \geq 1)$, 캐솔라이트 (catholyte)에 용해된 $\text{Li}_2\text{S}_n (n \geq 1)$, 유기 황 화합물, 탄소-황 폴리머($(\text{C}_2\text{S}_x)_n$: $x = 2.5$ 내지 50, $n \geq 2$) 등이 있다.
- <53> 리튬 이차 전지의 종류에 따라 양극과 음극 사이에 세퍼레이터가 존재할 수 있다. 이러한 세퍼레이터로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 2층 이상의 다층막이 사용될 수 있으며, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터 등과 같은 혼합 다층막이 사용될 수 있음은 물론이다.
- <54> 리튬 이차 전지에 충전되는 전해질로는 비수성 전해질 또는 공지된 고체 전해질 등이 사용가능하다.
- <55> 상기 비수성 전해질은 유기용매에 리튬염을 용해시켜 제조한다. 상기 유기용매로는 비수성 유기용매로는 카보네이트, 에스테르, 에테르 또는 케톤을 사용할 수 있다. 상기 카보네이트로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC) 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC) 등이 사용될 수 있으며, 상기 에스테르는 n-메틸 아세테이트, n-에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트 등이 사용될 수 있으며, 상기 에테르로는 디메틸에테르(DME), 테트라하이드로퓨란(THF) 등이 사용될 수 있다.
- <56> 상기 리튬염으로는 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiAlO_4 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y는 자연수임),

LiCl, 및 LiI로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상을 혼합시켜 사용가능하다.

<57> 상기 고체 전해질로는 폴리에틸렌 산화물 중합체 전해질 또는 하나 이상의 폴리오가노실록산 측쇄 또는 폴리옥시알킬렌 측쇄를 함유하는 중합체 전해질, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$, $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3$ 등과 같은 황화물 전해질, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_3\text{PO}_4$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_3\text{SO}_4$ 등과 같은 무기화합물 전해질 등이 바람직하게 사용될 수 있다.

<58> 다음은 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예들은 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐 본 발명이 하기의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<59> (실시예 1)

<60> 음극 기재로 $25\mu\text{m}$ 두께의 구리 호일을 사용하였다. 구리 호일의 평균 표면조도를 옵티컬 3D 프로파일링 시스템(optical 3D profiling system)(모델명 NT2000, WYKO사 제조)을 사용하여 측정하였다. 측정된 평균 표면조도(R_a)는 1400\AA ($0.14\mu\text{m}$)이었다. 구리 호일 위에 한변이 1.2cm 의 정사각형 홀이 뚫린 스테레스 스틸 재질의 마스크를 덮고 $1.5\mu\text{m}$ 두께의 리튬 금속을 증착하였다. 리튬이 증착된 구리 호일을 음극으로 사용하고 리튬 호일을 대극으로 사용하여 테스트 셀을 제조하였다. 전지 제조에 사용된 전해액은 $1\text{M LiSO}_3\text{CF}_3$ 가 용해된 디옥솔란/디글라임/설폰/디메톡시에탄(5/2/1/2의 부피비)을 사용하였다.

<61> (실시예 2)

<62> 음극 기재로 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(PET) 필름에 구리를 증착한 것을 사용하였다. 200 μm 두께의 PET 필름에 텅스텐 보트를 이용하여 2×10^{-6} torr에서 구리를 증착하여 음극 기재를 제조하였다. 이때 증착된 구리의 두께는 0.1 μm 이었고 음극 기재의 평균 표면조도는 100Å(0.01 μm)이었다. 음극 기재의 평균 표면조도는 옵티컬 3D 프로파일링 시스템(모델명 NT2000, WYKO사 제조)을 이용하여 측정하였다. 음극 기재 위에 한번이 1.2cm의 정사각형 홀이 뚫린 스테레스 스틸 재질의 마스크를 덮고 1.5 μm 두께의 리튬 금속을 증착하였다. 이것을 음극으로 사용하고 리튬 호일을 대극으로 사용하여 테스트 셀을 제조하였다. 전지 제조에 사용된 전해액은 1M LiSO_3CF_3 가 용해된 디옥솔란/디글라임/설포란/디메톡시에탄(5/2/1/2의 부피비)을 사용하였다.

<63> (비교예 1)

<64> 음극 기재로 평균 표면조도가 4500Å(0.45 μm)인 구리 호일을 사용한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 테스트 셀을 제조하였다.

<65> 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1의 테스트 셀을 1mA/cm²의 전류밀도로 360초간 정전류 충방전을 실시하여 사이클 효율을 측정하였다. 그 결과를 하기 표 1에 기재하였다.

<66> 【표 1】

	실시예 1	실시예 2	비교예 1
사이클 효율(%)	70.3%	80.7%	50.5%

<67> 상기 표 1에서 보는 바와 같이 본 발명의 평균 표면조도 범위를 가지는 실시예 1 및 2의 음극을 사용할 경우 사이클 효율이 비교예 1보다 우수하며, 특히 평균 표면조도가 더 낮을수록 사이클 효율 특성이 우수함을 알 수 있다.

<68> (실시예 3)

<69> 음극 기재로 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(PET) 필름에 구리를 증착한 것을 사용하였다. 200 μ m 두께의 PET 필름에 텅스텐 보트를 이용하여 2×10^{-6} torr에서 구리를 증착하여 음극 기재를 제조하였다. 이때 증착된 구리의 두께는 0.1 μ m이었고 음극 기재의 평균 표면조도는 100Å(0.01 μ m)이었다. 음극 기재의 평균 표면조도는 옵티컬 3D 프로파일링 시스템(모델명 NT2000, WYKO사 제조)을 이용하여 측정하였다. 음극 기재 위에 한변이 1.2cm의 정사각형 홀이 뚫린 스테레스 스틸 재질의 마스크를 덮고 1.5 μ m 두께의 리튬 금속을 증착하여 음극을 제조하였다.

<70> 양극 활물질로 황 분말, 바인더로 폴리에틸렌옥사이드(PEO) 및 도전재로 케첸블랙을 각각 75, 12 및 13 중량% 사용하여 양극을 제조하였다. 그리고 세퍼레이터로는 폴리프로필렌(PP)/폴리에틸렌(PE)/폴리프로필렌(PP)의 3 중층 다공성 폴리머 필름을 사용하였고 세퍼레이터의 두께는 16 μ m이었다. 상기 음극, 양극 및 세퍼레이터를 이용하여 테스트 셀을 제조하였다. 전지 제조시 사용된 전해질은 1M LiSO₃CF₃가 용해된 디메톡시에탄/디글라임/디옥솔란(4:4:2 부피비)을 사용하였다.

<71> (비교예 2)

<72> 평균 표면조도가 4470Å(0.447 μ m)인 10 μ m 두께의 구리 호일 기재 위에 리튬을 20 μ m 증착시켜 음극을 제조하였다. 구리 호일 기재의 평균 표면조도는 옵티컬 3D 프로파일링 시스템(모델명 NT2000, WYKO사 제조)을 사용하여 측정하였다. 리튬의 증착은 텅스텐 보트(Tungsten boat)를 사용하여 실시하였고, 증착시 압력은 2.0×10^{-6} torr이었다. 상기 음극을 사용하여 실시예 3과 동일한 방법으로 테스트 셀을 제조하였다.

<73> 음극 기재가 셀의 수명특성에 미치는 효과를 확인하기 위하여 상기 실시예 3와 비교예 2에서 제조한 테스트 셀을 1.5 내지 2.8V의 전압범위에서 0.2C 충전 및 0.5C 방전하여

수명 특성을 평가하여 그 결과를 도 3에 도시하였다. 도 3에 도시된 바와 같이, 평균 표면조도가 100 Å인 기재 상부에 리튬이 증착된 음극을 포함하는 실시예 2의 테스트 셀의 수명 특성이 평균 표면조도가 4470 Å인 기재 상부에 리튬이 증착된 음극을 포함하는 비교예 2의 테스트 셀보다 월등히 우수함을 알 수 있다.

<74> (실시예 4~9 및 비교예 3~4)

<75> 평균 표면조도에 따른 전지 특성을 평가하고자 200 μ m 두께의 구리 플레이트의 평균 표면조도를 각각 450 Å(실시예 4), 1078 Å(실시예 5), 1424 Å(실시예 6), 2000 Å(실시예 7), 2473 Å(실시예 8), 3200 Å(실시예 9), 4537 Å(비교예 3) 및 5520 Å(비교예 4)으로 조절하였다. 평균 표면조도가 조절된 구리 플레이트 위에 리튬 금속을 20 μ m 증착하여 음극을 제조하였다. 증착공정은 텅스텐 보트를 사용하여 실시하였고, 증착시 압력은 2×10^{-6} torr이었다. 제조된 음극을 이용하여 실시예 3과 동일한 방법으로 테스트 셀을 제조하였다. 테스트 셀의 용량 잔존율((잔존용량/초기용량) $\times 100$)의 비율을 측정하여 그 결과를 하기 표 2에 기재하였다.

<76> 【표 2】

실시예 및 비교예		10회째 잔존율(%)	20회째 잔존율(%)	30회째 잔존율(%)	40회째 잔존율(%)	50회째 잔존율(%)	60회째 잔존율(%)
실시예 4	450 Å	90.3	89.7	88.7	86.6	84.9	82.6
실시예 5	1078 Å	89.0	89.4	87.6	85.8	84.3	82.0
실시예 6	1424 Å	87.4	86.1	86.6	85.7	84.3	81.8
실시예 7	2000 Å	88.2	85.3	85.8	84.3	82.9	81.0
실시예 8	2473 Å	87.1	86.4	85.5	83.6	82.5	80.5
실시예 9	3200 Å	87.2	85.3	84.2	82.5	82.2	79.8
비교예 3	4537 Å	84.2	83.4	82.6	81.1	77.5	71.1
비교예 4	5520 Å	83.7	82.6	79.3	76.9	75.5	70.3

<77> 상기 표 2의 데이터의 결과를 도 4에 도시하였다. 표 2 및 도 4에서 보는 바와 같이 평균 표면조도가 본 발명의 범위에 있는 실시예 4 내지 9의 수명 특성이 비교예 3 및 4에 비하여 우수함을 알 수 있다.

【발명의 효과】

<78> 본 발명의 리튬 이차 전지용 음극은 기재의 평균 표면조도를 일정 범위로 조절함으로써 기존의 리튬 금속 음극에 비하여 리튬 이차 전지의 수명 특성을 개선시킬 수 있다.

<79> 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

평균 표면조도가 30 내지 4000 Å인 기재; 및

상기 기재 위에 코팅된 리튬층을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 기재의 평균 표면조도가 30 내지 3000 Å인 리튬 이차 전지용 음극.

【청구항 3】

제2항에 있어서, 상기 기재의 평균 표면조도가 30 내지 1500 Å인 리튬 이차 전지용 음극.

【청구항 4】

제3항에 있어서, 상기 기재의 평균 표면조도가 30 내지 500 Å인 리튬 이차 전지용 음극.

【청구항 5】

제4항에 있어서, 상기 기재의 평균 표면조도가 30 내지 100 Å인 리튬 이차 전지용 음극.

【청구항 6】

제1항에 있어서, 상기 음극 기재는 전도성 물질로 이루어지는 리튬 이차 전지용 음극.

【청구항 7】

제1항에 있어서, 상기 기재가 금속 호일, 금속 필름, 전도성 폴리머 필름, 금속이 증착된 폴리머 필름 및 도전제가 함침된 폴리머 필름으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬 이차 전지용 음극.

【청구항 8】

제7항에 있어서, 상기 금속은 구리 또는 니켈인 리튬 이차 전지용 음극.

【청구항 9】

제7항에 있어서, 전도성 필름으로는 폴리아세틸렌, 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리(p-페닐렌), 폴리(페닐렌 비닐렌), 폴리아줄렌(polyazulene), 폴리페리나프탈렌(polyperinaphthanthene), 폴리아센(polyacene) 및 폴리나프탈렌-2,6-디일)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 폴리머 필름인 리튬 이차 전지용 음극.

【청구항 10】

제7항에 있어서, 상기 금속이 증착된 폴리머 필름은 폴리에스테르, 폴리올레렌, 폴리아미드, 폴리(비닐리덴 플루오라이드), 폴리(테트라플루오로 에틸렌), 폴리스티렌, 폴리(비닐 클로라이드), 폴리카보네이트, 폴리아크릴레이트 및 이들의 공중합체 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 폴리머 필름 위에 금속이 증착된 폴리머 필름인 리튬 이차 전지용 음극.

【청구항 11】

제7항에 있어서, 상기 도전제가 함침된 폴리머 필름은 폴리에스테르, 폴리올레렌, 폴리아미드, 폴리(비닐리덴 플루오라이드), 폴리(테트라플루오로 에틸렌), 폴리스티렌,

폴리(비닐 클로라이드), 폴리카보네이트, 폴리아크릴레이트 및 이들의 공중합체 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 폴리머 필름 내에 도전제가 분산되어 있는 것인 리튬 이차 전지용 음극.

【청구항 12】

제11항에 있어서, 상기 도전제는 전도성 금속 산화물, 금속 및 탄소류 물질로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬 이차 전지용 음극.

【청구항 13】

제12항에 있어서, 상기 도전제는 산화주석, 인산주석(SnPO_4), 산화티타늄, 페로브스카이트(perovskite) 물질, 주석, 구리, 니켈, 흑연 및 카본 블랙으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬 이차 전지용 음극.

【청구항 14】

제7항에 있어서, 상기 금속이 증착된 폴리머 필름은 평균 표면조도가 30 내지 4000 Å인 폴리머 필름 위에 금속을 증착시켜 형성된 것인 리튬 이차 전지용 음극.

【청구항 15】

제14항에 있어서, 상기 금속이 폴리머 필름의 평균 표면조도가 30 내지 3000 Å인 리튬 이차 전지용 음극.

【청구항 16】

제15항에 있어서, 상기 금속이 폴리머 필름의 평균 표면조도가 30 내지 1500 Å인 리튬 이차 전지용 음극.

【청구항 17】

제16항에 있어서, 상기 금속이 폴리머 필름의 평균 표면조도가 30 내지 500 Å인 리튬 이차 전지용 음극.

【청구항 18】

제17항에 있어서, 상기 금속이 폴리머 필름의 평균 표면조도가 30 내지 100 Å인 리튬 이차 전지용 음극.

【청구항 19】

제1항에 있어서, 상기 리튬층은 기재 위에 리튬을 증착하여 형성되거나 리튬 호일을 압착하여 형성되는 것인 리튬 이차 전지용 음극.

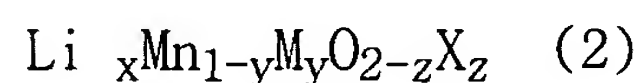
【청구항 20】

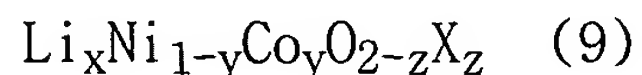
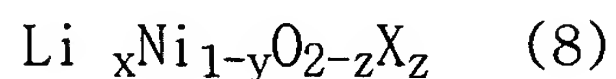
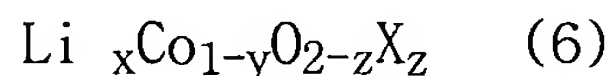
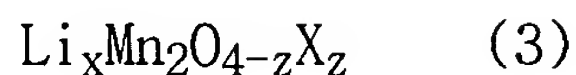
제1항 내지 제19항중 어느 하나의 항에 따른 음극; 및

리튬 함유 금속 산화물, 리튬 함유 칼코게나이드 화합물, 황계 물질, 및 전도성 고분자로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 양극 활물질을 포함하는 양극으로 이루어지는 리튬 이차 전지.

【청구항 21】

제20항에 있어서, 상기 리튬 함유 금속 산화물 또는 리튬 함유 칼코게나이드 화합물은 하기 화학식중 어느 하나로 나타내어지는 것인 리튬 이차 전지.





(상기 식에서, $0.9 \leq x \leq 1.1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.5$, $0 \leq \alpha \leq 2$ 이고, M는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V 또는 희토류 원소로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소이며, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 원소이고, X는 F, S 또는 P이다.)

【청구항 22】

제20항에 있어서, 상기 황계 물질은 황 원소, Li_2S_n ($n \geq 1$), 캐솔라이트(catholyte)에 용해된 Li_2S_n ($n \geq 1$), 유기 황 화합물, 및 탄소-황 폴리머($(\text{C}_2\text{S}_x)_n$: $x = 2.5$ 내지 50, $n \geq 2$)로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬 이차 전지.

【청구항 23】

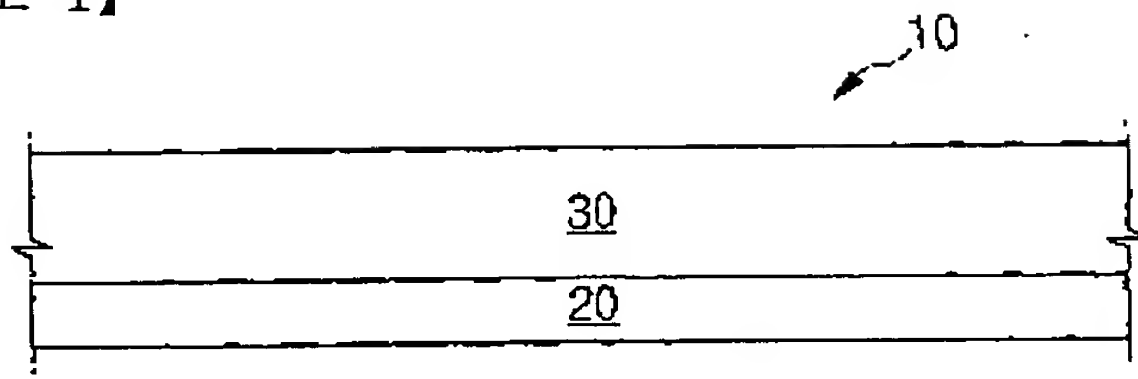
제20항에 있어서, 상기 리튬 이차 전지는 양극과 음극 사이에 세퍼레이터를 더 포함하고, 상기 세퍼레이터는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터, 및 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬 이차 전지.

【청구항 24】

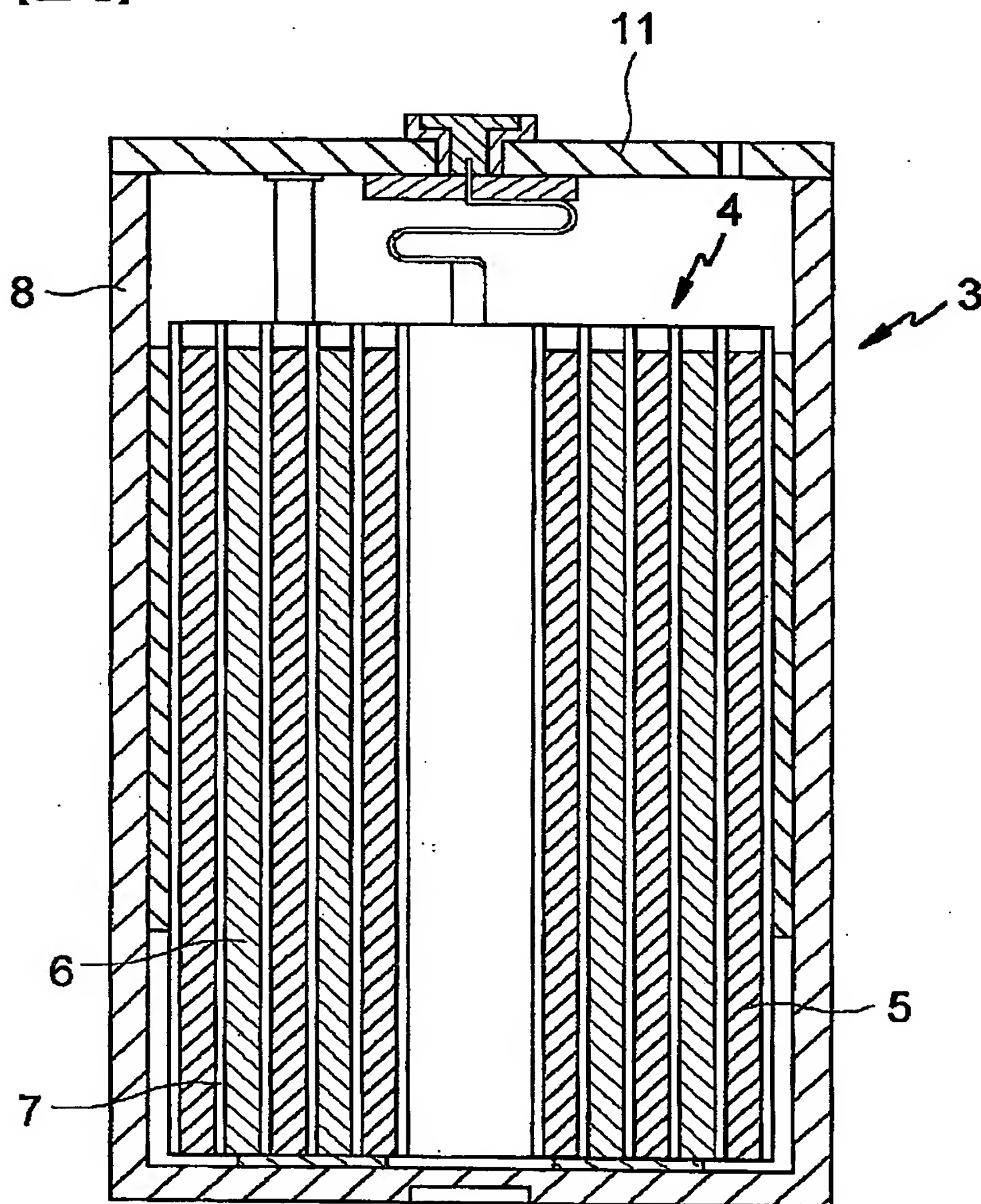
제20항에 있어서, 상기 리튬 이차 전지는 전해질을 더 포함하고, 상기 전해질은 비수성 전해질 또는 고체 전해질인 리튬 이차 전지.

【도면】

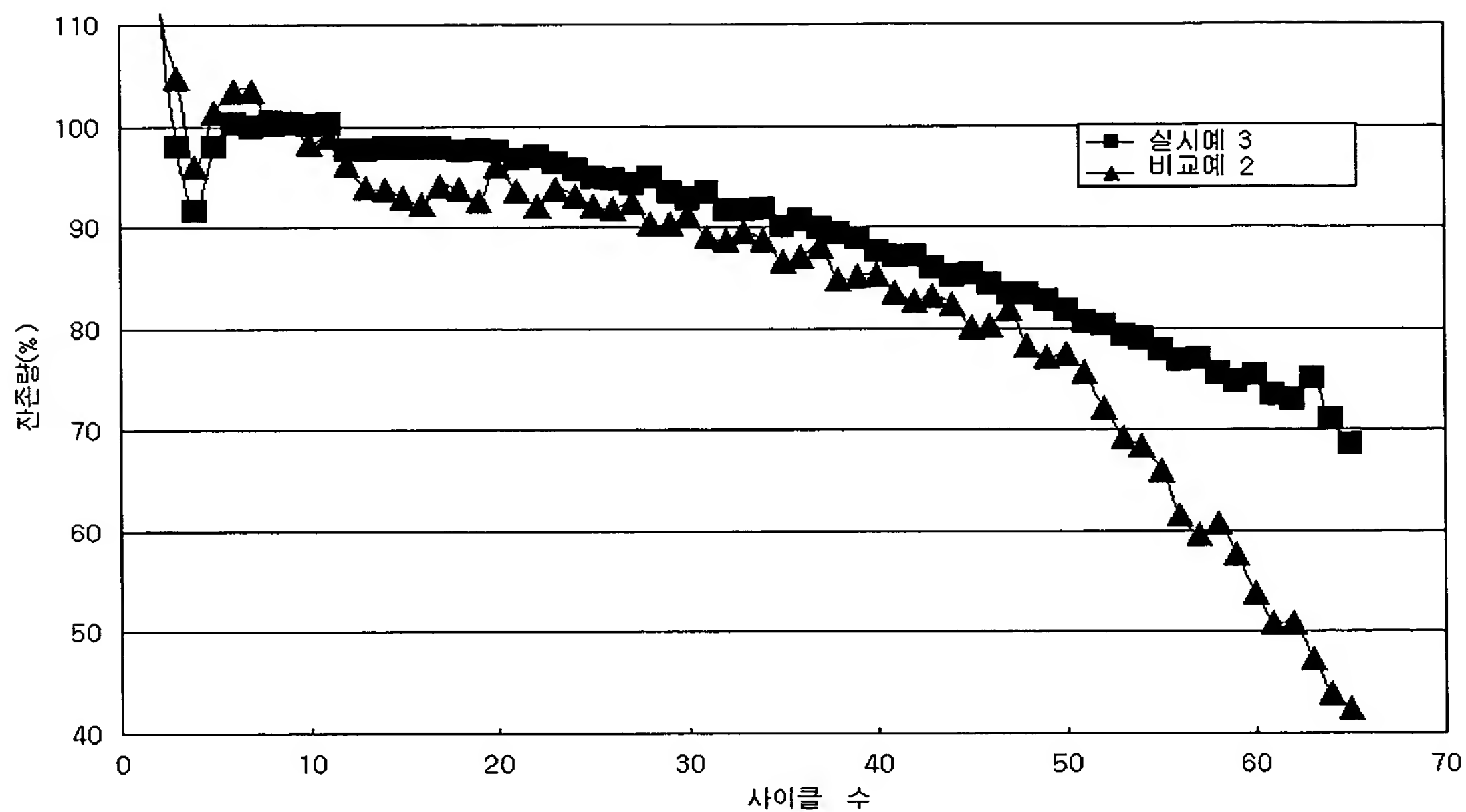
【도 1】



【도 2】



【도 3】



【도 4】

